

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



| | | |
|--|-----------|--|
| (51) 国際特許分類7 H01B 1/06, H01M 6/18, C08L 83/05, 83/06 | A1 | (11) 国際公開番号 WO00/25323 (43) 国際公開日 2000年5月4日(04.05.00) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP99/05592 (22) 国際出願日 1999年10月12日(12.10.99) (30) 優先権データ 特願平10/306234 1998年10月28日(28.10.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 岡田賢治(OKADA, Kenji)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 機能性材料RDセンター 神戸研究所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP) | | (81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (54) Title: CURABLE COMPOSITION FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTE (54) 発明の名称 高分子固体電解質用硬化性組成物 (57) Abstract A curable composition which gives a solid polymer electrolyte having high ionic conductivity and excellent mechanical strength. The composition comprises the following (A) to (D) as essential ingredients: (A) a polysiloxane having SiH groups (B) a compound which has at least one structure selected from the group consisting of a benzene ring, siloxy bond, carbonyl group, amide bond, and amino group and has two or more alkenyl groups (C) a hydrosilylation catalyst and (D) a salt compound electrolyte. | | |

(57)要約

高いイオン伝導度を示し、機械的強度にも優れた高分子固体電解質を与える硬化性組成物を提供する。

下記 (A) ~ (D) を必須成分とする高分子固体電解質用硬化性組成物である。

(A) SiH基を有するポリシロキサン

(B) ベンゼン環、シロキシ結合、カルボニル基、アミド結合、及びアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1つの構造を有し、かつ2個以上のアルケニル基を有する化合物

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 電解質塩化合物

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | |
|-----------------|------------|----------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦 | DM ドミニカ | KZ カザフスタン | RU ロシア |
| AL アルバニア | EE エストニア | LC セントルシア | SD スーダン |
| AM アルメニア | ES スペイン | LI リヒテンシュタイン | SE スウェーデン |
| AT オーストリア | FI フィンランド | LK スリ・ランカ | SG シンガポール |
| AU オーストラリア | FR フランス | LR リベリア | SI スロヴェニア |
| AZ アゼルバイジャン | GA ガボン | LS レソト | SK スロヴァキア |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB 英国 | LT リトアニア | SL シエラ・レオネ |
| BB バルバドス | GD グレナダ | LU ルクセンブルグ | SN セネガル |
| BE ベルギー | GE グルジア | LV ラトヴィア | SZ スワジランド |
| BF ブルキナ・ファソ | GH ガーナ | MA モロッコ | TD チャード |
| BG ブルガリア | GM ガンビア | MC モナコ | TG トーゴ |
| BJ ベナン | GN ギニア | MD モルドヴァ | TJ タジキスタン |
| BR ブラジル | GW ギニア・ビサウ | MG マダガスカル | TZ タンザニア |
| BY ベラルーシ | GR ギリシャ | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TM トルクメニスタン |
| CA カナダ | HR クロアチア | ML マリ | TR トルコ |
| CF 中央アフリカ | HU ハンガリー | MN モンゴル | TT トリニダード・トバゴ |
| CG コンゴ | ID インドネシア | MR モーリタニア | UA ウクライナ |
| CH スイス | IE アイルランド | MW マラウイ | UG ウガンダ |
| CI コートジボアール | IL イスラエル | MX メキシコ | US 米国 |
| CM カメルーン | IN インド | NE ニジェール | UZ ウズベキスタン |
| CN 中国 | IS アイスランド | NL オランダ | VN ヴェトナム |
| CR コスタ・リカ | IT イタリア | NO ノールウエー | YU ユーゴスラビア |
| CU キューバ | JP 日本 | NZ ニュー・ジーランド | ZA 南アフリカ共和国 |
| CY キプロス | KE ケニア | PL ポーランド | ZW ジンバブエ |
| CZ チェッコ | KG キルギスタン | PT ポルトガル | |
| DE ドイツ | KP 北朝鮮 | RO ルーマニア | |
| DK デンマーク | KR 韓国 | | |

明 細 書

高分子固体電解質用硬化性組成物

5 技術分野

本発明は、高分子固体電解質用硬化性組成物、並びに、これを用いてなる高分子固体電解質及び電池に関する。

背景技術

- 10 高分子電解質をリチウムイオン電池や電気化学的デバイスに使用していくためには、低温から高温の広い温度範囲で高いイオン伝導度を有し、結晶性を示さないことなどが必要不可欠である。しかしながら、このような必要性能を総合的に満足するような高分子電解質はこれまで開発されていない。

- 15 ポリマー電池などに使用する高分子電解質には、例えば、従来はプロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの有機溶剤が幅広く使用されているが、これらは沸点と蒸気圧の関係で一般に70～90℃が高温域での使用限界となっている。

- 最近はこのような有機溶媒の安全性を改良する方法として、ポリエチレンオキシド（以下、PEOと記載する）を中心とした高分子電解質の研究が行われている。PEOは周期表1族又は2族に属する金属塩、例えばLiCF₃SO₃、LiClO₄、NaCF₃SO₃、LiIなどと錯体を形成し、室温以上の温度領域では比較的良好なイオン伝導性を示し、さらに保存安定性も良好である。しかしながら、PEOのイオン伝導性は温度依存性が大きく、60℃以上では良好なイオン伝導度を示すものの20℃以下の温度ではイオン伝導度は著しく低下する。
- 25 従って低温で使用するような汎用性のある商品に組み込むことは困難であった。

低分子量PEOを用いてイオン伝導度を向上させる方法としてビニル系ポリマーの側鎖に低分子量PEOを導入する方法が、D. J. Banistarらによって、*Polymer*, 25, 1600 (1984) に報告されている。しかしながら、この高分子材料はLi塩と錯体を形成するものの、低温でのイオン伝導

度が不十分であった。

さらにポリシロキサン側の鎖に低分子量PEOを導入した材料が、*Journal of Power Source*, 20, 327 (1987) や特開昭63-136409号、特開平2-265927に記載されているが、イオン伝導
5 度が不十分あるいは非晶質でない、合成処方が容易ではない、液状で加工性・成形性に劣る、機械的強度が不十分などの理由で実用化はされていない。

PEO側鎖とSiH基を有するポリシロキサンとポリエチレンオキサイドを主鎖に有するオレフィンとのヒドロシリル化架橋体化合物が特開平3-115359号に記載されているが、イオン伝導度が $4.9 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度とかなり低いものであり満足のものではなかった。
10

発明の要約

本発明は、高いイオン伝導度を示し、機械的強度にも優れた高分子固体電解質を与える硬化性組成物を提供するものである。

15 本発明は、下記(A)～(D)を必須成分とする高分子固体電解質用硬化性組成物である。

(A) SiH基を有するポリシロキサン

(B) ベンゼン環、シロキシ結合、カルボニル基、アミド結合、及びアミノ基からなる群より選択される少なくとも1つの構造を有し、かつ2個以上のアルケニ
20 ル基を有する化合物

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 電解質塩化合物

また本発明は、上記高分子固体電解質用硬化性組成物より得られる高分子固体電解質、及び、この高分子固体電解質を用いた電池でもある。

25

発明の詳細な開示

[A成分について]

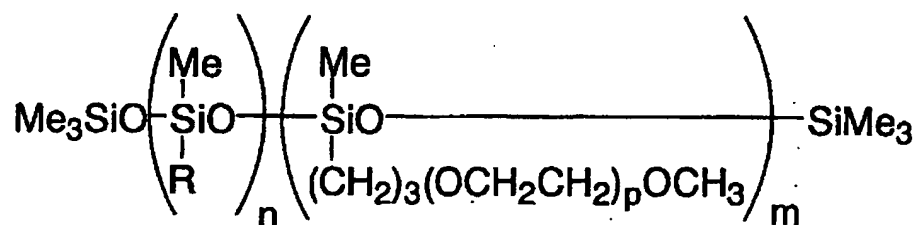
本発明の(A)成分としては、SiH基を有するポリシロキサンであれば、従来公知のものを制限無く使用することが出来る。

(A) 成分であるポリシロキサンは、ケイ素原子上の置換基として、ポリエチレンオキサイド構造含有基、環状カーボネート構造含有基、及び／又は、環状エーテル構造含有基を有し、なおかつSiH基を2個以上有するものであることが好ましい。

- 5 ここで、ポリエチレンオキサイド構造含有基とは、オキシエチレン単位を含有する1価の基であれば特に限定されず、オキシエチレン単位はケイ素原子に直接結合していてもよいし、2価の有機基を介して結合していてもよい。環状カーボネート構造含有基又は環状エーテル構造含有基とは、環状カーボネート又は環状エーテルを含有する1価の基であれば特に限定されず、環状カーボネート又は環状エーテルはケイ素原子に直接結合していてもよいし、2価の有機基を介して結合していてもよい

- 15 (A) 成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基としてポリエチレンオキサイド構造含有基を有するものである場合には、(A) 成分であるポリシロキサン中の全ケイ素原子数のうち10%～95%が、オキシエチレン単位の重合度が1～12であるポリエチレンオキサイド構造含有基を置換基として有することが好ましく、ポリシロキサン中の全ケイ素原子数のうち40%～90%が、オキシエチレン単位の重合度が1～12であるポリエチレンオキサイド構造含有基を置換基として有することがさらに好ましい。

- 20 (A) 成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基としてポリエチレンオキサイド構造含有基を有する場合、(A) 成分は以下の構造で表されるものであることが好ましい。



(式中、m、nはそれぞれ1以上の整数で、pは1～12の整数である。Rは水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、nが2以上の場合、Rはそれぞれ同じでも異なってもよい。ただしRのうち少なくとも1つは水素原子であ

る。なお、m個ある繰り返し単位とn個ある繰り返し単位の並び方は順不同である。)

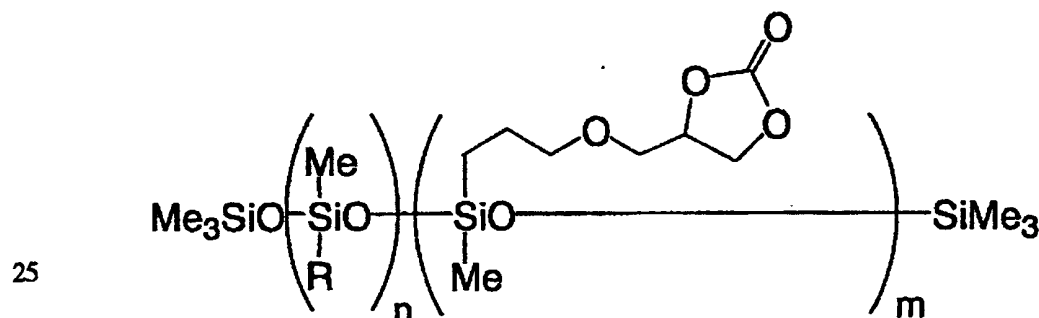
- 5 なお、本発明の(A)成分は分子中にSiH基を1個以上有するものであるが、SiH基を2個以上有するものであること(すなわち上式中のRのうち少なくとも2つが水素原子であること)がより好ましい。

また(A)成分が上式で表される場合には、以下に示すポリエチレンオキサイドの導入率(%、以下Gで表す)が10%~95%であることが好ましく、40%~90%であることがさらに好ましい。

$$G = [m / (m + n + 2)] \times 100$$

- 10 (A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基としてポリエチレンオキサイド構造含有基を有する場合、ポリシロキサンの側鎖にポリエチレンオキサイド構造を有していることから(A)成分の誘電率が高くなり、支持電解質を溶解、解離する能力に優れている。また主鎖にシロキサン構造を有していることからガラス転移温度が低く、イオンの移動を容易にしている。またこのような
- 15 高分子化合物は高温における安定性も高い。従って従来の高分子電解質では達成できなかった高温での劣化防止、低温における高イオン伝導性の発現が本発明によって達成される。

- 20 (A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基として環状カーボネート構造含有基を有する場合、(A)成分は以下の構造で表されるものであることが好ましい。



(式中、m、nはそれぞれ1以上の整数である。Rは水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表し、nが2以上の場合、Rはそれぞれ同じでも異なってもよい。ただしRのうち少なくとも1つは水素原子である。なお、m個ある繰り返し

〔B成分について〕

本発明の（B）成分としては、ベンゼン環、シロキシ結合、カルボニル基、アミド結合、及びアミノ基からなる群より選択される少なくとも1つの構造を有し、かつ2個以上のアルケニル基を有する化合物であれば、従来公知のものを制限無く使用することが出来る。（B）成分は、数平均分子量 M_n 〔GPC（ポリスチレン換算）〕が80～1000の範囲にあるものが好ましい。

（B）成分として好ましいものとして、例えば、ビスフェノールAジアルキルエーテル、2, 2'-ジアルキルビスフェノールA、ジアルキルアミン、ジビニルベンゼン、ジアルキルマレート、1, 3-ジアルキルウレア、ジアルキルスクシネート、ジアルキルカーボネート、ジアルキルジカーボネート、ジアルキルフタレート、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、アリル末端アクリルポリマーなどが挙げられる。

〔C成分について〕

本発明の（C）成分としては、ヒドロシリル化触媒であれば従来公知のものを制限無く使用することが出来る。

（C）成分としては、白金化合物、ルテニウム化合物及びロジウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、白金化合物であることがさらに好ましい。

（C）成分として好ましいものとして、例えば、白金ビニルシロキサン、塩化白金酸、 $Pt(COD)_2$ などが挙げられる。

〔D成分について〕

本発明の（D）成分としては、電解質塩化合物であれば従来公知のものを制限無く使用することが出来る。

（D）成分としては、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンからなる群より選ばれる陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イ

オン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、 $R^1SO_3^-$ 、 $(R^1SO_2)(R^2SO_2)N^-$ 、及び $(R^1SO_2)(R^2SO_2)(R^3SO_2)C^-$ 〔各式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ電子吸引性基を示す。〕からなる群より選ばれる陰イオンと

5 からなる化合物であることが好ましい。

また、 $R^1SO_3^-$ 、 $(R^1SO_2)(R^2SO_2)N^-$ 、及び $(R^1SO_2)(R^2SO_2)(R^3SO_2)C^-$ 、中の R^1 、 R^2 及び R^3 で示される電子吸引基は、同一又は異なって、炭素数が1から6までのパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であることが好ましい。

10 (D)成分の金属陽イオンは、周期表1族又は2族に属する金属、遷移金属、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンであることが好ましく、Liの陽イオンであることが特に好ましい。

(D)成分としては、具体的には、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、又は $Li(C_2F_5SO_2)_2$ が特に好
15 ましい。

本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物において、(A)成分と(B)成分のモル比は0.01~5.0であることが好ましく、さらに好ましくは0.05~3.0である。(C)成分であるヒドロシリル化触媒は(B)成分の二重結合1モルに対して、0.000001~0.1モルであることが好ましく、さらに
20 好ましくは0.00001~0.01モルである。

(D)成分である電解質塩化合物は、高分子固体電解質用硬化性組成物1g中に0.01ミリモル~10ミリモル含有されることが好ましく、さらに好ましくは0.10ミリモル~5.0ミリモルの範囲である。

本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物は、十分なイオン伝導度を有するが、
25 さらに高いイオン伝導度が必要な場合などには、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの可塑剤を添加させても良い。また更に高分子化合物、他の両親媒性化合物などを添加しても良い。

本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物は、ヒドロシリル化反応により架橋して、3次元網目構造を形成するものである。従って従来の高分子電解質で問題

であった流動性の防止、機械的強度の向上、加工性・成形性の向上を達成することが可能である。

〔製造法等〕

本発明の（Ａ）成分であるＳｉＨ基を有するポリシロキサンは、例えば以下に
5 示す方法で合成されるが、この方法に限定されるものではない。

ポリオルガノハイドロジェンシロキサンに対し、溶媒中、ヒドロシリル化触媒、
末端オレフィンを含むポリエチレンオキサイドを滴下してヒドロシリル化させ、
十分攪拌した後に、溶媒を減圧除去することにより、ポリエチレンオキサイド構
造含有基を置換基に有するポリシロキサンを得る。ここで使用するポリシロキサ
10 ンの重量平均分子量 M_w （ポリスチレン換算）は、 $2000 \sim 100000$ である
ことが好ましい。ここで使用する溶媒は特に限定されるものではないが、好ま
しいものとしては、例えばトルエンなどが挙げられる。反応温度は特に限定され
るものではないが、室温～ 100°C で実施されるのが好ましい。また添加する末
端オレフィンを含むポリエチレンオキサイドとポリシロキサン中のＳｉＨ基の
15 比率（オレフィン基／ＳｉＨ基のモル比）は $0.10 \sim 0.95$ の範囲にあるの
が好ましい。さらには $0.40 \sim 0.90$ の範囲にあるのが好ましい。特に好ま
しいのは $0.50 \sim 0.85$ の範囲である。ヒドロシリル化触媒は特に限定され
るものではないが、白金化合物、ロジウム化合物、ルテニウム化合物が好ましい。
例としては、白金ビニルシロキサン、塩化白金酸などが挙げられる。

20 この製造方法は、バッチ法、セミバッチ法又は連続式で実施しうる。この反応
容器は、例えば連続的攪拌タンク反応容器でありうる。この方法はバッチ式ある
いは連続式でおこなうのが好ましい。

このようにして得られた（Ａ）ＳｉＨ基を有するポリシロキサンに対して、（
Ｂ）ベンゼン環、シロキシ結合、カルボニル基、アミド結合、及びアミノ基から
25 なる群より選ばれる構造を有する２個以上のアルケニル基を有する化合物、（Ｃ）
ヒドロシリル化触媒、（Ｄ）電解質塩化合物を混合してから、加熱することによ
り高分子固体電解質用のフィルムを得ることができる。硬化反応の温度は特に
限定されるものではないが、室温～ 150°C の範囲が好ましく、室温～ 120°C
の範囲がさらに好ましい。特に好ましくは 70°C から 100°C の範囲が好ましい。

本発明における高分子固体電解質用硬化性組成物の製造方法には特に制約はない。また反応容器の種類は重要でない。しかしながら副反応を防ぐため、非反応性材料で形成された反応容器中でおこなうのが好ましい。

- 本発明で示された高分子固体電解質用硬化性組成物を用いると、高分子の利点である可とう性を有して大面積薄膜形状の固体電解質が容易に得られる。例えば
- 5 本発明で得られる高分子電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料として好ましいものとしては、例えばリチウム－マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン、その他硫黄化合物などが挙げられる。
- 10 負極材料として好ましいものとしては、例えばリチウム金属、リチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム－鉛合金などが挙げられる。また、本発明の高分子電解質の高い電気伝導性を利用して、アルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、及びMgイオンなどの陽イオンのイ
- 15 オン電極の隔膜として利用することも考えられる。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

20 (実施例1)

- 反応容器に、ポリメチルヒドロジェンシロキサン4 g、トルエン約10 g及び白金ビニルシロキサン 1.2×10^{-3} mmolを加え、反応温度80℃で攪拌した。この混合物中に末端にアリル基を有する平均分子量約400のポリエチレンオキサイド24 g (58 mmol)を滴下した。滴下終了から3時間後反応
- 25 を終了させトルエンを減圧除去した。その結果、ポリエチレンオキサイドの導入率(ポリシロキサンの全ケイ素原子中での、ポリエチレンオキサイドを置換基として有するケイ素原子の割合)が74%のポリシロキサンが得られた。得られたポリエチレンオキサイド変性のポリシロキサン3.0 gに、ビスフェノールAジアリルエーテル73 mg (0.24 mmol)、白金ビニルシロキサン $7.2 \times$

10⁻⁴ mmol 及び LiClO₄ 108 mg (1.0 mmol) を THF 約 1 ml に溶解させたものを混合し、プレス機を使用して 80℃ で 4 時間加熱した。その結果無色透明の薄膜状物質を得た。この得られた薄膜状物質のイオン伝導度を、白金を電極とし、電圧 0.5 V、周波数範囲 42 Hz ~ 5 MHz の交流法を用い、
5 複素インピーダンス法により算出した。その結果、25℃ におけるイオン伝導度は 1.5 × 10⁻⁴ S/cm であった。

(実施例 2)

反応容器に、ポリメチルヒドロジェンシロキサン 4 g、トルエン約 10 g 及び
10 白金ビニルシロキサン 1.2 × 10⁻³ mmol を加え、反応温度 80℃ で攪拌した。この混合物中に末端にアリル基を有する平均分子量約 400 のポリエチレンオキサイドを滴下した。滴下終了から 3 時間後反応を終了させトルエンを減圧除去した。その結果、ポリエチレンオキサイドの導入率が 74% のポリシロキサンが得られた。得られたポリエチレンオキサイド変性のポリシロキサン 3.0
15 g に、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 43 mg (0.23 mmol)、白金ビニルシロキサン 1.2 × 10⁻³ mmol 及び LiClO₄ 147 mg (1.4 mmol) を THF 約 1 ml に溶解させたものを混合し、プレス機を使用して 80℃ で 5 時間加熱した。その結果無色透明の薄膜状物質を得た。この得られた薄膜状物質のイオン伝導度を、白金を電極とし、電
20 圧 0.5 V、周波数範囲 42 Hz ~ 5 MHz の交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。その結果、25℃ におけるイオン伝導度は 2.4 × 10⁻⁴ S/cm であった。

(実施例 3)

25 反応容器に、ポリメチルヒドロジェンシロキサン 4 g、トルエン約 10 g 及び白金ビニルシロキサン 9.0 × 10⁻⁴ mmol を加え、反応温度 80℃ で攪拌した。この混合物中に片末端にアリル基を有する平均分子量約 400 のポリエチレンオキサイド 18 g (45 mmol) を滴下した。滴下終了から 5 時間後反応を終了させトルエンを減圧除去した。その結果、ポリエチレンオキサイドの導

入率が55%のポリシロキサンが得られた。得られたポリエチレンオキサイド変性のポリシロキサン3.0gに、ビスフェノールAジアリルエーテル91mg (0.30mmol)、白金ビニルシロキサン 9.0×10^{-4} mmol及び LiCF_3SO_3 540mg (3.4mmol)をTHF約2mlに溶解させたものを混合し、プレス機を使用して85℃で8時間加熱した。その結果無色透明の薄膜状物質を得た。この得られた薄膜状物質のイオン伝導度を、白金を電極とし、電圧0.5V、周波数範囲42Hz~5MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。その結果、25℃におけるイオン伝導度は $5.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

10

(比較例1)

上記実施例3で得られたポリエチレンオキサイドの導入率が55%のポリシロキサン3.0gに、トリエチレングリコールジビニルエーテル61mg (0.30mmol)、白金ビニルシロキサン 9.0×10^{-4} mmol及び LiCF_3SO_3 540mg (3.4mmol)をTHF約2mlに溶解させたものを混合し、プレス機を使用して85℃で10時間加熱した。その結果、硬化は全く進行しなかった。

(比較例2)

20 上記実施例3で得られたポリエチレンオキサイドの導入率が55%のポリシロキサン3.0gに、トリエチレングリコールジビニルエーテル61mg (0.30mmol)、白金ビニルシロキサン 9.0×10^{-4} mmol及び LiCF_3SO_3 170mg (1.1mmol)をTHF約1mlに溶解させたものを混合し、プレス機を使用して85℃で8時間加熱した。その結果無色透明の薄膜状物質を得た。この得られた薄膜状物質のイオン伝導度を、白金を電極とし、電圧0.5V、周波数範囲42Hz~5MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。その結果、25℃におけるイオン伝導度は $3.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

産業上の利用可能性

本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物は加工性に優れ、また、本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物より得られる高分子固体電解質は、イオン伝導度が高く、その温度依存性が小さく、さらに十分な機械強度を有するものである。

- 5 従って従来の高分子電解質で問題であった流動性の防止、機械的強度の向上、加工性・成形性の向上を達成することが可能である。

請 求 の 範 囲

1. 下記 (A) ~ (D) を必須成分とすることを特徴とする高分子固体電解質用硬化性組成物。

- 5 (A) SiH基を有するポリシロキサン
(B) ベンゼン環、シロキシ結合、カルボニル基、アミド結合、及びアミノ基からなる群より選択される少なくとも1つの構造を有し、かつ2個以上のアルケニル基を有する化合物
(C) ヒドロシリル化触媒
10 (D) 電解質塩化合物

2. (A) 成分であるポリシロキサンは、ケイ素原子上の置換基としてポリエチレンオキサイド構造含有基を有し、かつSiH基を2個以上有するものである請求項1記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

15

3. (A) 成分であるポリシロキサンは、ケイ素原子上の置換基として環状カーボネート構造含有基を有し、かつSiH基を2個以上有するものである請求項1記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

- 20 4. (A) 成分であるポリシロキサンは、ケイ素原子上の置換基として環状エーテル構造含有基を有し、かつSiH基を2個以上有するものである請求項1記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

5. (A) 成分であるポリシロキサン中の全ケイ素原子数のうち10%~95
25 %が、オキシエチレン単位の重合度が1~12であるポリエチレンオキサイド構造含有基を置換基として有する請求項2記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

6. (A) 成分であるポリシロキサン中の全ケイ素原子数のうち40%~90%が、オキシエチレン単位の重合度が1~12であるポリエチレンオキサイド構

造含有基を置換基として有する請求項 5 記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

7. (C) 成分であるとドロシリル化触媒は、白金化合物、ルテニウム化合物及びロジウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

8. (D) 成分である電解質塩化合物は、

金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンからなる群より選ばれる陽イオンと、

- 10 塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、 R^1SO_3^- 、 $(\text{R}^1\text{SO}_2)(\text{R}^2\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、及び $(\text{R}^1\text{SO}_2)(\text{R}^2\text{SO}_2)(\text{R}^3\text{SO}_2)\text{C}^-$ [各式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ電子吸引性基を示す。]
15 からなる群より選ばれる陰イオンと
からなる化合物である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

- 20 9. R^1 、 R^2 及び R^3 で示される電子吸引基は、同一又は異なって、炭素数が 1 から 6 までのパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基である請求項 8 記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

10. 金属陽イオンは、周期表 1 族又は 2 族に属する金属から選ばれる金属の
25 陽イオンである請求項 8 又は 9 記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

11. 金属陽イオンは Li の陽イオンである請求項 10 記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

12. (D) 成分である電解質化合物塩は、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、又は $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ である請求項11記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

5 13. 金属陽イオンは、遷移金属の陽イオンである請求項8又は9記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

14. 金属陽イオンは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属からなる群より選ばれる金属の陽イオンである請求項8又は9記載の高分子固体電
10 解質用硬化性組成物。

15. (D) 成分である電解質塩化合物は、高分子固体電解質用硬化性組成物1g中に0.10ミリモル～5.0ミリモル含有される請求項1～14のいずれか1項に記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

15

16. 請求項1～15のいずれか1項に記載の高分子固体電解質用硬化性組成物より得られる高分子固体電解質。

17. 請求項1～16のいずれか1項に記載の高分子固体電解質用硬化性組成
20 物より得られる高分子固体電解質を用いた電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B 1/06, H01M 6/18, C08L83/05, C08L83/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B 1/06, H01M 6/18, H01M10/40, C08L83/05,
C08L83/06, C08L101/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS
DIALOG
CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP, 5-98169, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 20 April, 1993 (20.04.93), | 1,7-17 |
| Y | Par. Nos. [0001]-[0041], [0047]-[0055], [0058]-[0063], [0070]-[0079] (Family: none) | 2,4-17 |
| Y | JP, 2-24976, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 26 January, 1990 (26.01.90), Claims (Family: none) | 2,5-17 |
| Y | US, 5091274, A (National Science Council), 25 February, 1992 (25.02.92), Claim & JP, 4-19903 | 4,7-17 |
| T | JP, 11-302383, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Par. Nos. [0001]-[0018] (Family: none) | 3 |
| T | JP, 11-306856, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 05 November, 1999 (05.11.99), Par. Nos. [0001]-[0020] (Family: none) | 3 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2000 (01.02.00)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2000 (15.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/06, H01M 6/18, C08L83/05, C08L83/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/06, H01M 6/18, H01M10/40, C08L83/05, C08L83/06, C08L101/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS
 DIALOG
 CAS

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | J P, 5-98169, A (鐘淵化学工業株式会社), 20. 4 月. 1993 (20. 04. 93), 【0001】 ~ 【004 | 1, 7~17 |
| Y | 1】、【0047】 ~ 【0055】、【0058】 ~ 【0063】 及び【0070】 ~ 【0079】 (ファミリーなし) | 2, 4~17 |
| Y | J P, 2-24976, A (日立マクセル株式会社), 26. 1 月. 1990 (26. 01. 90), 特許請求の範囲 (ファミリー なし) | 2, 5~17 |
| Y | US, 5091274, A (National Science Council), 2 5. 2月. 1992 (25. 02. 92), Claim & J P, 4 -19903 | 4, 7~17 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 02. 00

国際調査報告の発送日

15.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| T | JP, 11-302383, A (鐘淵化学工業株式会社), 2. 11月. 1999 (02. 11. 99), 【0001】～【001 8】 (ファミリーなし) | 3 |
| T | JP, 11-306856, A (鐘淵化学工業株式会社), 5. 11月. 1999 (05. 11. 99), 【0001】～【002 0】 (ファミリーなし) | 3 |